

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63030573
PUBLICATION DATE : 09-02-88

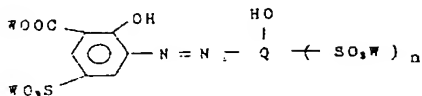
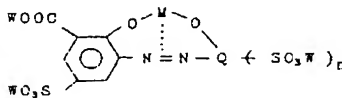
APPLICATION DATE : 23-07-86
APPLICATION NUMBER : 61173459

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD;

INVENTOR : SANO HIDEO;

INT. CL. : C09D 11/00 C09B 45/14 C09D 11/00
C09D 11/02 C09D 11/02

TITLE : MONOAZO COMPOUND AND
RECORDING FLUID CONTAINING
SAME



ABSTRACT : NEW MATERIAL: Monoazo compds. of formula I, wherein M is Cu or Co; n is 1 or 2; Q is a naphthalene nucleus and -O- is bonded to Q at ortho-position relative to an azo group; and W is an alkali metal, ammonium or an amine.

USE: Dyes suitable for use in a recording fluid for an ink jet printer. Recording fluid obtd. by using the dyes is stable during long-term storage and does not cause clogging.

PREPARATION: 2-Hydroxy-3-amino-5-sulfo-benzoic acid is diazotized with sodium nitrite, etc. in a mineral acid and then coupled with a naphthol having a sulfo group to obtain a monoazo compd. of formula II. The monoazo compd. is treated with a copper salt or a cobalt salt in a water-soluble org. solvent to obtain the desired monoazo compd.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑮ 日本国特許庁(J P)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A)

昭63-30573

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月9日

C 09 D 11/00

I O 1

7433-4H

C 09 B 45/14

P S Z

A-3721-4J ※審査請求 未請求 発明の枚 2 (全 8 頁)

C 09 D 11/00

⑯ 発明の名称 モノアゾ化合物及びそれを含む記録液

⑰ 特 願 昭61-173459

⑱ 出 願 昭61(1986)7月23日

⑲ 発 明 者 太 田 徳 也 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 小 林 正 恒 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キャノン株式会社内

⑲ 発 明 者 三 浦 近 衛 神奈川県横浜市緑区鶴茂田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 滝 本 浩 神奈川県横浜市緑区鶴茂田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 キャノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

最終頁に続く

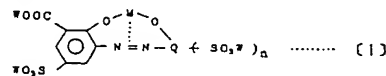
明 細 書

1 発明の名称

モノアゾ化合物及びそれを含む記録液

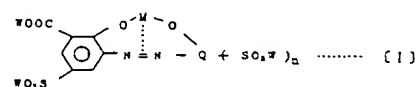
2 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)



(式中、WはCu又はCoを表わし、Rはノ又はメを表わし、Qはナフタリン環を表わし且つQにおいて-O-基はアゾ基に対しオルソ位に存在する。又Wは、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わす)で表わされるモノアゾ化合物。

(2) 記録像を形成する成分である記録剤と、この記録剤を溶解又は分散するための溶媒体とを含む記録液に於いて、記録剤として下記一般式(1)



(式中、WはCu又はCoを表わし、Rはノ又はメを表わし、Qはナフタリン環を表わし、且つQにおいて-O-基はアゾ基に対しオルソ位に存在する。又、Wは、アルカリ金属、アンモニウム又はアミン類を表わす)で表わされるモノアゾ化合物の少なくとも1種が含まれていることを特徴とする記録液。

(3) 一般式(1)で示される染料が記録液全重量に対して0.1〜20重量パーセント含有されている特許請求の範囲第1項記載の記録液。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規な含金属モノアゾ化合物及び該化合物を含む記録液、特に磁気記録用(万年消、ファエルトペン等)用記録及び記録ヘッドに設けられた微細な吐出口(吐出オリフィス)から吐

特開昭63-30573 (2)

出させ、液滴として飛用させて記録を行なう所謂インクジェット記録方式に適した記録液に調する。

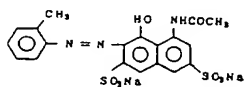
(従来の技術)

インクジェット記録法は、所謂インクと称される記録液の液滴 (droplet) を飛用させ、これを被記録材に付着させて記録を行なうものである。所かる記録液は、記録剤 (染料又は顔料が用いられる) 及びこれを溶解又は分散する液媒体 (水又は各種有機溶剤或いはこれらの混合物が用いられる) を基本的成分とし、また必要に応じて各種添加剤が添加されたものが用いられている。そして、該記録液の好ましい特性としては、

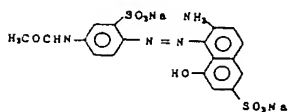
- (I) 吐出条件 (圧電素子の駆動電圧、駆動周波数、オリフィスの形状と材質、オリフィス径等) にマフティングした液物性 (粘度、表面張力、電導度等) を有していること、
- (II) 長期保存に対して安定で目詰まりを起さないこと、

染料を選択することは所かる技術分野に於いてきわめて重要な技術である。

従来、記録液用のマゼンタ色の染料として使用されているモノアゾ化合物としては、例えば下記構造式



(C.I. アシッド・レッド・J)



(C.I. アシッド・レッド・J7)

で示される化合物が知られており、また、特開昭57-10771号公報には、下記構造式で示される陽塩染料が記載されている。

(III) 被記録材 (紙、フィルム等) に対して定着が速くドットの周辺が滑らかでにじみの小さいこと、

(IV) 印字された画像の色調が鮮明で濃度が高いこと、

(V) 印字された画像の耐水性及び耐光性が優れていること、

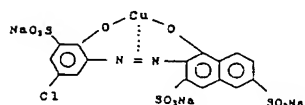
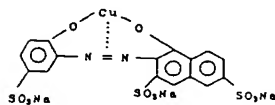
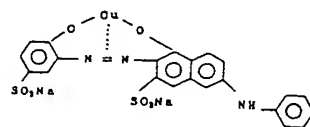
(VI) 記録液が周辺材料 (容器、運転チューブ、シール材等) を侵さないこと、

(VII) 臭気、毒性、引火性等の安全性に優れたものであること、

等が挙げられ、特に、ノズルの目詰まりは、記録方式の信頼性の面からも非常に重要な要素であるが、上記諸特性を同時に満足させることは相当に困難である。

また、所かる目的の記録に適用する記録液は基本的に染料とその溶媒とから組成されるものである。上記の記録液特性は染料固有の性質に左右されることが大きい。

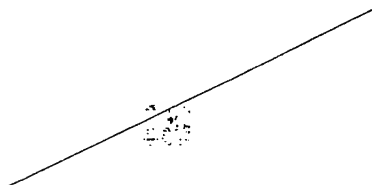
従つて、記録液が上記特性を具備するように



しかしながら、前記 C.I. アシッド・レッド・J7 及び J7 を用いた記録液は、耐光性が著しく劣つており、また、特開昭57-10771号公報に記載されている前記染料を用いた記録液は、耐光性は、濃度依存性が大きく、濃色で

オール、テオジグリコール、ヘキシレングリコール、エタレングリコール等のアルキレン基が $\gamma \sim \delta$ 個の炭素原子を含むアルキレングリコール類：グリセリン；エタレングリコールメチルエーテル、ジエタレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエタレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多面アルコールの低級アルキルエーテル類等があげられる。

液媒体成分として水と上記水溶性有機溶剤との混合液を使用する場合、該水溶性有機溶剤の含有量は、一般に記録液全重量に対して重量パーセントで $5 \sim 15$ 重、または $10 \sim 80$ 重、より好ましくは $20 \sim 50$ 重範囲とされる。



される。

なお、熱エネルギーの作用によつて記録液を吐出させるタイプのインクジェット方式に適用する場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）が調整されることもある。

〔実施例〕

本発明を以下の実施例により詳細に説明するが、本発明は、かゝる実施例に限定されるものではない。

製造例1

(1) ジアゾ化

2-ヒドロキシ-N-アミノ-N-フェニル安息香酸 $2.5g$ を 25 重塩化 $470ml$ に加えて、 1 時間攪拌して均一なスラリーとした後、これに水 $450g$ を加えて 7 ℃に冷却した。このスラリー中に水 $70ml$ に亜硝酸ソーダ $7.3g$ を溶解した水溶液を加え、次いで 7 ℃で 1 時間攪拌してジアゾ化した後、スルファミン酸 $1g$ を加えて残存する亜硝酸ソーダを除去

~~必須成分とし~~てこの残基成分から調合される本発明の記録液は、それ自体で記録特性（信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性）、保存安定性、該記録材への定着性、或いは記録画像の耐光性、耐熱性、耐水性等いずれもバランスのとれた優れたものである。そしてこのような特性を更に改良するために、従来から知られている各種添加剤を更に添加含有せしめても良い。

例えば、ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘着調整剤；カチオン、アニオン或いはノニオン系の各種界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤；緩衝液によるpH調整剤、防カビ剤等を挙げることができる。

また、記録液を帯電するタイプのインクジェット記録方法に使用される記録液を調合する為には塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩化ナトリウム等の無機塩類等の比抵抗調整剤が添加

し、ジアゾ液を得た。

(2) カププリング

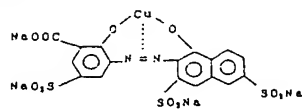
1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸

$3.04g$ を水 $600ml$ に加えた後、これに水 $500g$ 、前記ジアゾ液及び 25 重力性ソーダ $1000ml$ を加えて、pH $8 \sim 10$ 、温度 $5 \sim 10$ ℃でカププリングを行なった。同温度、同pH 10 で 1 時間攪拌した後、食塩 $50g$ を加えて塩析を行なった。析出した化合物を戸過した後、 25 重食塩水 $400ml$ で洗浄し乾燥して、1-ヒドロキシ-2-(2-ヒドロキシ-N-カルボン酸-N-フェニル安息香酸フェニルアゾ)-ナフタリ-3,6-ジスルホン酸ナトリウム塩 $3.41g$ を得た。

(3) 含金化

前記(2)で得られた1-ヒドロキシ-2-(2-ヒドロキシ-N-カルボン酸-N-フェニル安息香酸フェニルアゾ)-ナフタリ-3,6-ジスルホン酸ナトリウム塩 $1.8g$ を $640ml$ に加えて溶解した後、炭酸銅 $12.4g$ を加

え、 $\text{pH } 6 \sim 8$ 、温度 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ で10時間攪拌して銅を配位せしめた後、食塩130gを加えて塩析を行なった。析出した化合物を戸通した後、20多食塩水200mlで洗浄し、クエントケータ130gを得た。このクエントケータを乾燥処理した後、乾燥して下記構造式



で示される誘/炭/染料(最大吸収波長333nm)24.9g(収率77.6%)を得た。

製造例1

製造例/と同様にして下記誘/炭に記載の炭21.6g/0の染料を製造した。

誘/炭のつづき

4	K	K	Cu		333
5	(HO4C5)3NH-	(HO4C5)3NH-	Cu		333
6	(HO4C5)3NH-	(HO4C5)3NH-	Cu		333
7	NH2	NH2	Cu		333

誘/炭のつづき

8	Na	Na	Cu		333
9	Na	Na	Cu		340
10	Li	Li	Cu		333

誘/炭

炭	最大吸収 (nm)		誘/炭		誘/炭
	誘	炭	誘	炭	
1	Na	Na	Cu		333
2	Na	Na	Cu		333
3	Li	Li	Cu		333

特開昭63-30573(6)

実施例ノ

イオン交換水(以後水と略す) 7/重量部
ジエタレングリコール 25
製造例ノの薬料 4

上記の各成分を容器の中で充分混合溶解し、孔径 μ のテフロンフィルターで加圧ろ過したのち、真空ポンプを用いて脱気処理して記録液とした。得られた記録液を用いて、ビエソ振動子によつて記録液を吐出させるオンデマンド型記録ヘッド(吐出オリフィス径 50μ ・ビエソ振動子駆動電圧 $60V$ 、周波数 $4kHz$)を有する記録装置により、下記の(1)~(5)の検討を行なつたところ、いずれも良好な結果を得た。

(1) 記録液の長期保存性: 記録液をガラス容器に密閉し、 $-30^{\circ}C$ と $40^{\circ}C$ で6ヶ月間保存したのちでも不審分の析出は認められず、液の特性や色調にも変化がなかつた。

(2) 吐出安定性: $1^{\circ}C$ 、 $5^{\circ}C$ 、 $40^{\circ}C$ の雰囲気中でそれぞれ1時間連続吐出を行なつ

たが、いずれの条件でも終始安定した高品質の記録が行なれた。

(3) 吐出応答性: 1秒間の間欠吐出と1ヶ月間放置後の吐出について調べたが、いずれの場合もオリフィス先端での目詰りがなく安定で一様に記録された。

(4) 記録液の品質: 記録された画像は濃度が高く鮮明であつた。室内光に1ヶ月さらしたのちの濃度の低下率は1%以下であり、また、水中に1分間浸した場合、画像のにじみはきわめてわずかであつた。

(5) 各種被記録材に対する定着性: 下記第2表に記述の被記録材で印字ノミ秒法印字部を指てこすり画像すれ・ニジミの有無を判定したが、いずれも画像すれ・ニジミ等がなく優れた定着性を示した。

第2表

被記録材名	分 類	メーカー
紙 張	上 質 紙	山陽国策パルプ株式会社
セブンスター	"	北越製紙株式会社
日 社 丹	中 質 紙	本州製紙株式会社
東洋製紙、 6μ	ノンワイズ紙	東洋製紙株式会社

ただし、上記第2表中、被記録材名は、商品名である。

実施例2

水 6/重量部
N-メチル-2-ピロリドン 15
ジエタレングリコール 19
第1表、第3の薬料 4

実施例1と同様に上記の組成の記録液を調製し、記録ヘッド内の記録液に熱エネルギーを与えて膜層を発生させ記録を行なうオンデマンドタイプのマルチヘッド(吐出オリフィス径 50μ 、発熱抵抗体抵抗値 150Ω 、駆動電圧 $100V$ 、周波数 $2kHz$)を有する記録装置を用

いて実施例1と同様に(1)~(5)の検討を行なつたが、全ての検討実験に於いて優れた結果を得た。

実施例3

水 4/重量部
エタレングリコール 20
1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 30
第1表、第7の薬料 4

実施例1と同様に上記の組成の記録液を調製し、実施例2で用いたオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置を用いて実施例1と同様に(1)~(5)の検討を行なつたが、全ての検討実験に於いて優れた結果を得た。

実施例4

水 60/重量部
ジエタレングリコール 36
第1表、第6の薬料 4

実施例1と同様に上記の組成の記録液を用

調製し、実施例2で用いたオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置を用いて実施例1と同様に(T₁)～(T₅)の検封を行なったが、全ての検封実験に於いて優れた結果を得た。

実施例3

水 66重量部

ジエタレングリコールモノメチルエーテル

30%

第1表第2の染料 4%

実施例1と同様にして上記の組成の記録液を調製し、実施例2で用いたオンデマンドタイプのマルチヘッドを有する記録装置を用いて実施例1と同様に(T₁)～(T₅)の検封を行なったが、全ての検封実験に於いて優れた結果を得た。

実施例4～10

下記6及び10に示す組成の記録液を実施例1と同様な方法で調合した。これらの組成物をフェルトペンに充填し、中質紙(白牡丹)に筆記して耐水性及びキャップをはずして24時間放

10

水 60重量部

N-メチル-γ-ピロリドン 15%

エタレングリコールモノメチルエーテル 20%

第1表第7の染料 3%

比較例1～3

下記第1表に記載の染料を用いて、耐光性及び色調の評価を行なった。結果を第1表にまとめて記す。

第1表

染料	耐光性(ΔE)	色調	
		色濃度	色相
		250, 500, 750nm	フルカラー面像形成時
実施例1	1.7	7.4	鮮明マゼンタ色 鮮明で高濃度のマゼンタ色

置後の筆記性を調べた。

本実施例の記録液は耐水性及び放置後の筆記性に共に優れていた。

6

水 71重量部

ジエタレングリコール 25%

第1表第4の染料 4%

7

水 45%

エタレングリコール 20%

N-メチル-γ-ピロリドン 30%

第1表第5の染料 5%

8

水 60%

エタレングリコールモノメチルエーテル 35%

第1表第6の染料 5%

9

水 76%

ジエタレングリコール 20%

第1表第7の染料 4%

第1表のつづき

* 比較例1		9.5	2.2	鮮明マゼンタ色 鮮明で高濃度のマゼンタ色
* 比較例2		6.3	3.2	暗鈍味マゼンタ色 暗鈍でぼけた感じのマゼンタ色
* 比較例3		4.8	1.2	暗鈍味マゼンタ色 暗鈍でぼけた感じのマゼンタ色

* 比較例1: C.I.アズッド・レッドJ

比較例2及び3: 特開昭57-30773号公報に記載の染料。

特開昭 63-30573 (B)

耐光性：印字物をヤセノシフエードノーター
C1335 (アトラス社製造、製品名) に
より、20 時間照射し、露光色の差を
いを色差 (ΔE) で評価した。値が小さ
い程、耐光性は良好である。

色 調：三菱製紙株式会社製造のインクシエッ
ト用紙を紙を用いて印字し、目視にて
判定した。

作用及び効果

本発明のアゾ化合物を用いた記録紙によれば、
粘着・表面張力等の物性値が適正範囲内にあり、
吸湿を吐出オリフィスを目詰りさせず、充分に高
い濃度の記録面濃度を与え、保存中に物性値変化あ
るいは固形分の析出を生じることなく、複記録材
の複層を制限せずに層々の部材に記録が行なえ、
定着速度が大きく、耐水性・耐摩耗性および解像
度のすぐれた面像を与える記録紙が得られる。

また、本発明の記録紙は、上記インクシエッ
ト記録用インクとして使われているだけでなく、複
記具用インクとして用いることもできる。

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁴

C 09 D 11/02

識別記号

P T F
1 0 3

庁内整理番号

B-8721-4J

⑥発 明 者 佐 野

秀 雄

神奈川県横浜市緑区鵜反町1000番地 三菱化成工業株式
会社総合研究所内